

104526679  
DT01 Rec'd PCT/PTC 03 MAR 2005

## A B S T R A C T

Cementing compositions for oil wells or the like  
comprise between 30% and 100% (by weight of cement) of  
5 rubber particles, with grain size in the 40-60 mesh  
range. Adding rubber particles in accordance with the  
invention produces a low density slurry while keeping  
the cement permeability low. Compositions of the  
invention are particularly advantageous for cementing  
10 zones subjected to extreme dynamic stresses such as  
perforation zones and the junctions of branches in a  
multi-sidetrack well.

①⑨ **RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**  
**INSTITUT NATIONAL**  
**DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
**PARIS**

①⑪ **N° de publication :**

**2 784 095**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① **N° d'enregistrement national :**

**98 12538**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : **C 04 B 28/00**, E 21 B 33/138, 33/14 // (C 04 B 28/00,  
16:04) (C 04 B 28/00, 16:04, 14:48) C 04 B 111:50

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② **Date de dépôt :** 06.10.98.

③⑦ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public de la  
demande :** 07.04.00 Bulletin 00/14.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ **Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :**

⑦① **Demandeur(s) :** *COMPAGNIE DES SERVICES  
DOWELL SCHLUMBERGER SA Société anonyme —  
FR.*

⑦② **Inventeur(s) :** *BARET JEAN FRANCOIS, DARGAUD  
BERNARD, LE ROY DELAGE SYLVAIN et THIERCE-  
LIN MARC.*

⑦③ **Titulaire(s) :**

⑦④ **Mandataire(s) :** *ETUDES ET PRODUCTIONS  
SCHLUMBERGER.*

⑤④ **COMPOSITIONS DE CIMENTATION ET APPLICATION DE CES COMPOSITIONS POUR LA CIMENTATION DES  
PUITS PETROLIERS OU ANALOGUES.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet des compositions  
de cimentation pour puits pétrolier ou analogues comportant  
pour puits pétrolier ou analogues comportant entre 30 et  
100% (rapporté au poids de ciment) de particules de caout-  
chouc, dans la gamme de granulométrie 40-60 mesh.  
L'ajout des particules de caoutchouc selon l'invention per-  
met l'obtention de laitier de faible densité tout en maintenant  
une faible perméabilité du ciment. Les compositions selon  
l'invention sont plus particulièrement avantageuses pour la  
cimentation de zones soumises à des contraintes dynami-  
ques extrêmes comme les zones de perforation et les jonc-  
tions des branches d'un puits multilatéral.

**FR 2 784 095 - A1**



**Compositions de cimentation et application  
de ces compositions pour la cimentation  
des puits pétroliers ou analogues**

5

La présente invention est relative aux techniques de forage de puits pétroliers, à gaz, à eau, géothermiques et analogues. Plus précisément, l'invention concerne des compositions de cimentation tout particulièrement adaptée à la cimentation de zones soumises à des contraintes dynamiques extrêmes.

- 10 De façon générale, un puits dont la profondeur dépasse quelques centaines de mètres est cuvelé et l'annulaire entre la formation souterraine et le cuvelage ou casing est cimenté sur tout ou partie de sa hauteur. La cimentation a pour fonction essentielle de supprimer les échanges de fluides entre les différentes couches de formation traversées par le forage et de contrôler les entrées de fluide dans le puits, notamment en limitant les entrées d'eau. Au
- 15 niveau des zones productrices, on perfore le cuvelage ainsi que le ciment et la formation sur une profondeur de plusieurs centimètres.

- Le ciment placé dans l'annulaire d'un puits de pétrole est soumis à de nombreuses contraintes tout au long de la vie du puits. La pression à l'intérieur du cuvelage peut augmenter ou décroître parce que le fluide qui le remplit change ou une pression supplémentaire est
- 20 appliquée dans le puits, comme lors du remplacement du fluide de forage par un fluide de complétion ou d'une opération de stimulation. Une modification de température crée aussi une contrainte sur le ciment au moins dans la période transitoire qui précède l'équilibre des températures entre acier et ciment. Dans la plupart des cas ci-dessus le processus de contrainte est suffisamment lent pour être traité en processus statique.

- 25 Toutefois, il existe d'autres mises sous contrainte du ciment qui sont de type dynamique soit parce qu'elles se produisent pendant un temps très court ou parce qu'elles sont soit périodiques, soit tout au moins répétitives. Les perforations introduisent non seulement une surpression de plusieurs centaines de bars à l'intérieur du puits qui se dissipe sous forme d'une onde de choc. De plus, les perforations créent un choc là où le projectile pénètre le

ciment et ce choc soumet la zone entourant le trou, sur plusieurs mètres de long à des efforts importants.

Un autre processus, maintenant très commun dans les opérations pétrolières, créateur de contraintes dynamiques pour le ciment, est l'ouverture d'une fenêtre dans un cuvelage déjà cimenté pour la création d'un puits latéral. Le fraisage de l'acier sur une hauteur de quelques mètres suivi du forage du trou latéral soumet le ciment à des chocs et à des vibrations qui l'endommagent le plus souvent de façon irréversible.

La présente invention a pour but de nouvelles formulations notamment pour la cimentation des régions de puits pétroliers ou analogues soumises à des contraintes dynamiques extrêmes comme les zones de perforation et les jonctions des branches d'un puits latéral.

Dans un article présenté à la conférence technique annuelle et exposition 1997 de la SPE (Society of Petroleum Engineers), Marc Thiercelin et al. (SPE 38598, 5-8 Octobre 1997) - et la demande de brevet FR 97 11821 du 23 septembre 1997) ont montré que le risque de rupture d'une gaine de ciment dépend notamment des propriétés thermoélastiques du cuvelage, du ciment et de la formation qui entoure le puits. Une analyse détaillée des mécanismes conduisant à la rupture de la gaine de ciment a mis en évidence que le risque de rupture d'une gaine de ciment par suite d'une augmentation de la pression et ou de la température dans le puits est directement lié à la valeur de la résistance à la traction du ciment et est atténué lorsque le rapport entre la valeur de la résistance à la traction  $R_t$  du ciment et la valeur de son module de Young  $E$  est augmenté.

On sait que le module de Young caractérise la flexibilité d'un matériau. Pour augmenter ce rapport  $R_t / E$ , on a donc avantage à sélectionner des matériaux dont le module de Young est petit, autrement dit des matériaux très flexibles.

Un moyen connu pour augmenter la flexibilité d'un ciment durci est de diminuer la densité du coulis en l'étendant avec de l'eau. Toutefois, ceci conduit à une dégradation de la stabilité du coulis avec notamment un phénomène de séparation des phases liquides et solides. Ces phénomènes peuvent être certes contrôlés en partie par l'ajout de matériaux comme par exemple un silicate de sodium, mais le ciment durci présente néanmoins une perméabilité très grande qui ne lui permet pas de remplir sa fonction première d'isolation des zones pour empêcher les migrations de fluides, ou du moins, de garantir la pérennité de cette isolation.

Par ailleurs, les ciments allégés ont une moindre résistance mécanique, notamment une moindre résistance aux chocs ce qui constitue à l'évidence un handicap pour des ciments destinés à des zones soumises à des contraintes mécaniques extrêmes comme notamment les zones de perforation.

- 5 La présente invention a pour objet des ciments pétroliers allégés renforcés par des particules de caoutchouc recyclées. Les particules de caoutchouc broyées permettent de diminuer la densité du laitier et donc de jouer sur la flexibilité du système au second ordre; au premier ordre les particules de caoutchouc n'améliorent pas les propriétés mécaniques des ciments.

10 Dans le domaine du bâtiment, il est connu que l'inclusion de particules de caoutchouc dans le béton procure une meilleure résilience, durabilité et élasticité [voir par exemple N. N. Eldin and A. B. Sinouci, Rubber-Tire Particles as Concrete Aggregate, Journal of Materials in Civil Engineering, 5, 4, 478-497 (1993)]. Les bétons incluant dans leur formulation des particules de caoutchouc trouvent des applications par exemple dans les constructions d'autoroute pour absorber les chocs, dans les murs anti-bruit comme isolant sonore mais également dans la  
15 construction des immeubles pour absorber les ondes sismiques lors des tremblements de terre. Pour ces applications, les particules de caoutchouc visent donc essentiellement à l'amélioration des propriétés mécaniques du béton.

Dans le domaine des ciments pétroliers, il est également connu [Well cementing 1990, E. B Nelson, Schlumberger Educational Services] que l'ajout de particules de caoutchouc broyé  
20 (dans une granulométrie dans la gamme 4-20 mesh) permet d'améliorer la résistance à l'impact et la résistance à la flexion. Cette amélioration des propriétés mécaniques est également signalée dans les publications de brevets SU-1384724 et SU-1323699. Plus récemment, il a été proposé dans US-A-5,779,787 d'utiliser des particules dérivées du recyclage des pneus automobiles, dans une granulométrie choisie dans la gamme 10/20 ou  
25 20/30 mesh, pour améliorer les propriétés mécaniques des ciments durcis, notamment leur élasticité, leur ductilité et leurs propriétés d'expansion. A noter que les coulis enseignés par le brevet américain précité ont des densités comprises entre 1,72 et 2,28 g/cm<sup>3</sup>.

A l'encontre de ces enseignements de l'art, la présente invention a pour objet des coulis dont la densité n'excède pas 1,70 g/cm<sup>3</sup> et qui peuvent être aussi basses que par exemple  
30 1,44 g/cm<sup>3</sup>. En d'autres termes, l'invention consiste à préparer un coulis à faible densité en remplaçant une partie de l'eau de mélange par des particules de caoutchouc dont la densité

(1,2 g/cm<sup>3</sup>) est proche de l'eau. On obtient ainsi un ciment dont la perméabilité est faible, avec une meilleure résistance aux impacts. Au second ordre, les particules de caoutchouc apportent également une flexibilité au système par réduction du module de Young. Il en résulte une diminution de la perméabilité, une diminution de la compressibilité du système et une augmentation de la résistance aux chocs même si, au premier ordre, les particules de caoutchouc n'améliorent pas les propriétés mécaniques des ciments.

Les coulis de ciment selon l'invention sont essentiellement constitués par du ciment, de l'eau et entre 30 et 100% (rapportées au poids de ciment) de particules de caoutchouc obtenues par exemple par broyage de pneus automobiles recyclés, dans la gamme de granulométrie 40- 60 mesh. Les particules de caoutchouc utilisées proviennent du recyclage de pneus de l'industrie automobile. Elles sont obtenues par broyage ou par cryobroyage de pneus. Les particules dont le diamètre varie entre 250 µm et 400 µm sont plus particulièrement préférées. Une telle granulométrie retenue permet d'avoir des laitiers pompables avec une rhéologie adéquate.

Les formulations selon l'invention sont de préférence à base de ciments Portland conformes aux classes A, B, C, G et H telles que définies par la section 10 des standards de l'American Petroleum Institute (API). Sont plus particulièrement préférés les ciments Portland de classe G mais d'autres ciments connus de cet art pourront également être utilisés avec profit. Citons notamment pour les applications à basse température des ciments alumineux et des mélanges Portland/plâtre pour des puits à basse température (puits en eau profonde par exemple) ou des mélanges ciment/silice (pour les puits dont la température excède 120 °C par exemple).

L'eau utilisée pour constituer le coulis est de préférence une eau peu minéralisée comme de l'eau du robinet. D'autres eaux, comme par exemple de l'eau de mer, peuvent éventuellement être utilisées mais ceci n'est généralement pas préféré.

Les compositions selon l'invention peuvent également comporter des additifs communs à la plupart des compositions de cimentations comme par exemple des dispersants, des agents anti-mousse, des agents de suspension, des retardateurs ou accélérateurs de prise du ciment, des agents de contrôle du filtrat.

Dans une variante de l'invention, les compositions de cimentation sont de plus renforcées par l'addition de fibres en fonte métallique amorphe. Les fibres en fonte métallique amorphe sont connues par exemple du US 4,520,859 et sont obtenues par coulée d'un fin ruban de métal en

fusion sur un tambour froid. Le refroidissement rapide empêche la cristallisation et le métal se solidifie sous forme d'un matériau amorphe. Les fibres employées - ou plus exactement les rubans - ont une longueur typiquement de l'ordre de la dizaine de millimètres et de préférence comprise entre 5 et 15 mm.

- 5 Les fibres en fonte métallique amorphe sont ajoutées au coulis de ciment selon l'invention à raison de 1 à 25% en poids de fibres par rapport au poids de ciment, c'est à dire typiquement avec des concentrations en fibres de l'ordre de 50 à 200 kg/m<sup>3</sup>.

- 10 L'addition de fibres en fonte métallique amorphe permet avantageusement de compenser la diminution de la résistance à la compression qui résulte de l'addition de particules de caoutchouc, tout en augmentant le module de rupture en flexion et le rapport entre ce module et le module de Young.

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent.

**Exemple 1 :**

- 15 Des formulations non optimisées sont utilisées pour montrer le principe de base de l'invention. A l'exception d'un dispersant elles ne comportent pas d'additifs de cimentation. Dans cet exemple le caoutchouc recyclé provient American Tire Recyclers, Inc., Jacksonville, Etats Unis d'Amérique. Sa désignation commerciale est 'Ground Rubber 40 mesh'. Sa densité est de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, sa granulométrie de 40 mesh.
- 20 Les coulis de ciment sont composés de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules de caoutchouc recyclé, d'eau et d'un dispersant. Les formulations sont reportées dans le tableau 1, elles sont toutes étudiées à une même température (170 °F soit 76,7° C). Le dispersant utilisé est un polynaphtalène sulfonate, dispersant sous forme liquide..

Tableau 1 : Formulation des coulis de ciment

Formulation	Densité ppg - g/cm <sup>3</sup>	Eau (% volumique)	Caoutchouc (% volumique)	Ciment (% volumique)	Autres additifs (=dispersants) % volumique
A	12,0 - 1,44	50,0	32,5	17,5	0
B	13,1 - 1,56	55,0	20,2	24,8	0
C	13,6 - 1,63	49,9	22,5	27,5	0,1
D	14,1 - 1,69	44,7	24,7	30,3	0,3
E	15,2 - 1,82	49,6	12,5	37,5	0,4
F	16,4 - 1,97	53,5	0	44,8	1,7

- ppg est l'abréviation de "pound per gallon" (livre par gallon).

5 La rhéologie du coulis de ciment ainsi que l'eau libre sont mesurées selon la procédure recommandée par API 10. On mesure la rhéologie immédiatement après le mélange, à la température ambiante du laboratoire et la rhéologie après 20 minutes de conditionnement en température. Les résultats sont donnés dans le tableau 2. PV désigne la viscosité plastique et TY le seuil de cisaillement.

Tableau 2 : Rhéologie et eau libre

Formulation	Rhéologie après mélange		Rhéologie après conditionnement à 76,7° C		Eau libre après 2 heures (ml )
	PV (mPa.s)	TY (Pa)	PV (mPa.s)	TY (Pa)	
A	58,8	1,9	87,1	9,3	0
B	25,2	2,4	97	32,4	0
C	48,5	5,3	98,3	11,6	0
D	120,2	7,7	179,9	12,6	0
E	57,8	1,9	87	25,3	0
F	50,8	1,7	24,0	1,9	1

10 Les essais de flexion sont effectués sur des prismes 3 cm x 3 cm x 12 cm obtenus à partir des laitiers de ciment placés à 76,7° C et 20,68 MPa (3000 psi) pendant 3 jours. Les essais de compression sont réalisés sur des cubes de 5 cm d'arêtes (2 in.) obtenus après 3 jours à 76,7° C et 20,68 MPa .



Les résultats sont présentés au tableau 3 : pour la résistance en flexion (module de rupture  $M_r$  et le module d'Young en flexion  $E_f$  et les résistances en compression (résistance à la compression  $C_s$  et le module d'Young en compression  $E_c$ ). La résistance en flexion est plus simple à mesurer que la résistance à la traction. Empiriquement il est estimé que la résistance en flexion est deux fois plus grande que la résistance en traction.

Tableau 3 : Propriétés mécaniques

Formulation	$M_r$ (MPa)	$E_f$ (MPa)	$M_r/E_f$ (x1000)	$C_s$ (MPa)	$E_c$ (MPa)	$C_s/E_c$ (x1000)
A	1,29	516,70	2,52	2,88	496,65	5,80
B	1,98	963,58	2,07	5,73	1049,10	5,48
C	2,90	1320,12	2,21	7,93	1431,87	5,63
D	3,31	1678,04	2,02	12,46	2416,31	5,17
E	5,45	3223,38	1,71	20,21	3608,18	5,61
F	9,05	6042,4	1,52	27,51	4800,88	5,82

Les résultats ci-dessus montrent que l'augmentation de la concentration de particules de caoutchouc dans le coulis de ciment conduit simultanément:

- à une diminution du module de rupture;
- à une diminution de la résistance à la compression;
- à une diminution du module de Young en flexion mais également en compression;
- à une augmentation du rapport entre le module de rupture en flexion et le module de Young en flexion.

Pour comparer ces différents systèmes il a été défini un critère de flexibilité (noté par la suite MT): un ciment est considéré meilleur si son rapport entre le module de rupture en flexion et le module de Young en flexion est plus élevée. Ce critère de flexibilité peut être, par exemple, visualisé par la figure 1 où la résistance à la traction du ciment est portée en fonction du module de Young en flexion du ciment. Cette figure est obtenue avec les hypothèses suivantes: la géométrie du tubage a un diamètre externe 8 1/2" (21,6 cm) et un diamètre

intérieur 7" (17,8 cm), le grade de l'acier est égal à 35 lb/ft (52 kg/m) et l'augmentation de la pression dans le puits est supposée égale à 5000 psi (34,5 MPa).

Sur cette figure la condition minimum requise est tracée pour trois types de roches (roche dure, roche moyenne et roche peu consolidée). Chaque courbe ainsi obtenue définit la condition requise au minimum pour obtenir une bonne résistance du ciment pour la géométrie et l'augmentation de pression choisies dans cet exemple. Pour une roche donnée, un ciment est dit satisfaisant si ses caractéristiques (résistance à la traction et module de Young en flexion) le place au dessus de la courbe.

Donc les formulations A-E répondent au critère de flexibilité quelle que soit la roche.

Cependant ces tendances sont directement liées à la diminution de la densité résultant de l'augmentation de la concentration en particules de caoutchouc et donc à la porosité du système. Aussi la porosité des différentes éprouvettes de ciment obtenues après 3 jours de cure à 76,7° C et 20,68 MPa (3000 psi) est mesurée sur les différentes formulations.

Le principe de la mesure de la porosité est le suivant. Des cylindres de 12,7 mm (½ in.) de diamètres et de 1 cm de long sont carottés dans l'échantillon de ciment durcis pris en température et en pression. Ils sont séchés environ deux semaines en lyophilisateur et pendant ce temps la perte de masse est étudiée en fonction du temps. Quand l'échantillon est sec (ce qui correspond à une masse stable dans le temps), le volume réel ou le volume du squelette  $V_s$  est mesuré en utilisant un pycnomètre à hélium, le volume moyen  $V_b$  est obtenu par les dimensions extérieurs du cylindre. La différence des deux volumes ( $V_b - V_s$ ) donne le volume de vide et donc la porosité  $\Phi$  du matériau accessible par l'hélium.

La porosité  $\Phi$  du laitier est le % volumique d'eau et d'additifs liquides dans la formulation.

Pour chaque formulation est calculée un pourcentage volumique de caoutchouc, la porosité  $\Phi$  effective est définie comme la somme de la porosité du matériau et du pourcentage volumique

de caoutchouc. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Résultats de porosité  $\Phi$ 

Formulation	$\Phi$ laitier (1) %	$\Phi$ matériau (2) %	Vol. de caoutchouc (3) %	$\Phi$ effective (2)+(3) %
A	50	40,7	32,5	73,2
B	55	42,5	20,2	62,7
C	50	37,6	22,5	60,1
D	45	32,1	24,8	56,9
E	50	30,9	12,5	43,4
F	55	25,3	0	25,3

On a représenté sur les figures 2 et 3 l'évolution du module de Young en flexion et du module de rupture en flexion en fonction de la porosité effective; On constate que le module de Young décroît de façon quasi linéaire en fonction de la porosité effective avec un seuil de saturation après 70 % de porosité (figure 2). La même remarque s'applique pour le module de rupture en flexion (figure 3).

En conclusion il apparaît que les particules de caoutchouc broyées permettent de diminuer la densité du laitier et donc de jouer sur la flexibilité du système au second ordre. Au premier ordre les particules de caoutchouc n'améliorent pas les propriétés mécaniques des ciments.

## Exemple 2

Des exemples de formulations complètes sont données.

Les coulis de ciment sont composés de ciment Portland Dyckerhoff North classe G, de particules de caoutchouc recyclé, d'eau et de différents additifs (anti-mousse et retardateur; le retardateur est différent selon la température). La liste des formulations est donnée dans le tableau 5. Les formulations 1 et 7 ne comportent pas de particules de caoutchouc. Les formulations 2 à 5 comportent du caoutchouc 40 mesh identique à celui de l'exemple précédent. La formulation 6 utilise un caoutchouc 45 mesh, disponible auprès de Vredenstien

Rubber Ressources, Maastricht Pays Bas) sous la dénomination ECORR RNM 45, d'une densité est de 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

L'influence de paramètres tels que la densité du laitier et de la température d'optimisation sont étudiées. Pour des températures supérieures ou égales à 120 °C de la farine de silice est  
5 utilisée pour les problèmes de pertes de résistance à la compression ( "retrocession strength").

Il est important que les particules de caoutchouc soient mélangées à sec avec le ciment. Autrement il a été observé une mauvaise incorporation ou migration du caoutchouc en surface après mélange.

Tableau 5: Liste des formulations étudiées

	Tm (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Eau (% vol.)	Caoutchouc %vol.	Ciment %vol.	Autres additifs (%vol.)
1	76,7	1,68	67,3	0	31,7	1,0
2	76,7	1,68	44,5	24,8	30,3	0,4
3	121,1	1,68	45,3	21,6	22,9	10,2
4	150	1,68	46,0	21,6	22,9	9,5
5	76,7	1,44	50,0	32,5	17,1	0,4
6	76,7	1,68	44,2	24,8	30,3	0,7
7	76,7	1,44	79,3	0	20,2	0,5

10

La composition détaillée des 'autres additifs' est précisée dans le tableau ci-après.

	Farine de silice % bwoc	Retardateur (l/m3 de ciment)	Agent anti- sédimentation % bwoc	Anti-mousse (l/m3 de ciment)	Extendeur % bwoc
1	0	10,7	/	4,0	4
2	0	8,02	0,26	/	/
3	35	14,71	0,34	/	/
4	35	0,60*	0,34	/	/
5	0	/	/	/	1,7
6	0	13,37	/	/	/
7	0	/	/	4,0	1,7

• bwoc est l'abréviation de "by weight of cement", par poids de ciment.

\* Il s'agit de 0,60 % **bwoc**, le retardateur utilisé à cette température étant solide.

5 Pour les formulations 1 et 5, l'extendeur est de la bentonite. Pour la formulation 7, on a utilisé du silicate de sodium. A noter que toutes les formulations ont été optimisées de façon à obtenir un temps d'épaississement compris entre 2 et 6 heures. La rhéologie du coulis de ciment ainsi que l'eau libre sont mesurées selon la procédure recommandée par API 10 (American Petroleum Institute). Les résultats sont donnés dans le tableau 6

Tableau 6 : Rhéologie et eau libre

Formulation	Temps d'épaississement (min)	Rhéologie après mélange		Rhéologie après conditionnement à Tm*		Eau libre après 2 h. ml
		PV (mPa.s)	TY(Pa)	PV (mPa.s)	TY(Pa)	
1	354	12,7	1,7	11,2	12,8	3
2	333	97,3	15,6	215,6	17,0	2
3	372	119,7	13,9	61,6	7,1	1
4	260	152,5	8,1	101,6	8,5	0
5	128	96,2	20,3	75,4	8,5	0
6	262	290,8	0,9	175,8	23,7	2
7	non mesuré	9,2	4,7	8,5	4,1	0

\* pour les formulations 3 et 4, la rhéologie est mesurée pour des raisons techniques à 85 °C et non à la température Tm indiquée au tableau 5.

### 5 Exemple 3 :

Des particules de caoutchouc broyées avec une granulométrie 32 mesh (500 µm) ont été testées.

Dans cet exemple deux formulations de laitier déjà décrites dans les exemples précédents sont reprises: il s'agit de la formulation D de l'exemple 1 et la formulation 2 de l'exemple 2; elles sont toutes les deux formulées à 14 ppg avec une porosité de laitier de 45 % et comporte 31 % bwoc de particules de caoutchouc. Le seul changement réside dans les particules de caoutchouc qui diffèrent par leur fabricant et par leur granulométrie, la granulométrie de 32 mesh sont testées en remplacement de 40 mesh.

La formulation D avec la nouvelle source de caoutchouc n'est pas mixable API, une partie du caoutchouc reste en surface. Ce phénomène persiste même si par exemple la concentration du dispersant (il s'agit d'un polynaphtalène sulfonate) ajouté est multipliée par 2.

Quant à la formulation 2, il est observé que le laitier se mixe mal API et qu'après conditionnement le coulis de ciment est très épais et se verse mal. Pour diminuer la viscosité si on supprime l'agent d'anti-sédimentation et que l'on conserve le retardateur il est nécessaire lors du mixage de mixer 10 minutes à 12 000 rpm avant de ne plus observer de particules à la surface, le fluide ainsi obtenu après mixage et conditionnement en température est très épais et se verse mal.

#### Exemple 4

Les propriétés mécaniques de flexion et de compression sont mesurées sur les coulis de ciments qui contiennent des particules de caoutchouc recyclé et broyé. Les formulations exactes sont données dans l'exemple 1. En outre à titre de comparaison aux formulations précédentes est ajoutée un NET (formulation 8) de  $1,89 \text{ g/cm}^3$  de densité avec pour seul additif  $4,01 \text{ l/m}^3$  d'anti-mousse et qui ne comporte pas de particules de caoutchouc.

L'influence des particules de caoutchouc broyé sur les propriétés mécaniques du ciment pris est étudiée sur des systèmes placés plusieurs jours en pression et en température dans des chambres haute pression et haute température pour simuler les conditions rencontrées dans un puits de pétrole.

Les essais de flexion et de compression sont effectués dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1, aux températures de conditionnement indiquées au tableau 5; les mêmes abréviations sont utilisées dans le tableau 7 ci-après. Des essais en flexion et en compression est calculée une quantité d'énergie dégagée à la rupture (obtenue par intégration de la courbe charge - déplacement, pour un déplacement compris entre 0 et le déplacement maximum de la charge (correspondant à la rupture).

Tableau 7 : Propriétés mécaniques

	Mr (MPa)	Ef (MPa)	Mr/Ef (x1000)	Energie rupture flexion (J)	CS (MPa)	Ec (MPa)	CS/Ec (x1000)	Energie rupture compression (J)
1	6,69	3758,81	1,81	0,0437	22,88	3341,82	6,88	12,97
2	3,44	2213,71	1,57	0,0223	9,97	1370,72	7,31	7,94
3	3,61	1849,87	1,98	0,0292	9,51	2062,34	4,58	5,37
4	4,68	2905,07	1,63	0,0318	13,81	2589,84	5,62	8,71
5	1,11	443,05	2,52	0,0122	2,51	647,67	3,88	1,79
6	4,24	2383,70	1,78	0,0305	13,78	2897,45	4,77	6,97
7	1,19	504,22	2,37	0,0101	3,21	519,64	6,24	1,88
8	8,47	5021,56	1,69	0,0706	36,61	6257,28	5,85	16,22

Pour les formulations de  $1,68 \text{ g/cm}^3$  (14 ppg) de densité, l'addition de particules de caoutchouc diminue la valeur du module de rupture en flexion mais diminue également la valeur du module de Young. Cependant les rapports module de rupture en flexion et module Young garde des valeurs intéressantes et répondent au critère de flexibilité défini précédemment. Il est possible de retarder un système avec des particules de caoutchouc et pour l'ensemble des températures étudiées le ciment obtenu répond au critère de flexibilité.

Les résistances à la compression sont diminuées avec l'addition de particules de caoutchouc mais conservent des valeurs acceptables.

La porosité du matériau durci est mesurée sur les différentes formulations de coulis de ciment. Le principe de la mesure de la porosité du matériau a été définie dans l'exemple 1. Les résultats de porosité sont reportés dans le tableau 8. Ils montrent comme il était attendu que l'ajout de particules de caoutchouc diminue la porosité  $\Phi$  du matériau final (par exemple comparaison de la formulation 1 et de la formulation 2). Comme dans l'exemple 1, il est observé que le module de Young en flexion décroît de façon quasi linéaire en fonction de la porosité effective avec un seuil de saturation après 70 % de porosité (figure 4) pour l'ensemble des formulations optimisées à  $76,67^\circ\text{C}$ . La même remarque s'applique pour le module de rupture en flexion (figure 5).



Les conclusions de l'exemple 1 sont confirmées sur des formulations optimisées : les particules de caoutchouc broyées permettent de diminuer la densité du laitier et donc de jouer sur la flexibilité du système au second ordre; au premier ordre les particules de caoutchouc n'améliorent pas les propriétés mécaniques des ciments.

Tableau 8: Résultats de porosité

Formulation	$\Phi$ laitier (1) %	$\Phi$ matériau (2) %	Vol. de caoutchouc (3) %	$\Phi$ effective (2)+(3)
1	68	45,7	0	45,7
2	45	29,7	24,8	54,5
3	46	37,3	21,6	58,9
4	46	36,6	21,6	58,2
5	50	43,9	32,5	76,4
6	45	30,5	24,8	55,3
7	79	65,5	0	65,5
8	60	36,9	0	36,9

### Exemple 5

- 10 Le laitier de base d'une densité de 14 ppg est composé de ciment Portland, de particules de caoutchouc et d'eau (elle est référencée formulation 2 dans les exemples précédents). A ce laitier de base sont ajoutés des fibres ou ruban de fonte métalliques amorphes qui sont disponibles sous la marque Fibraflex 5 mm auprès de la société SEVA, Chalon-sur Saone, France. Différentes concentrations de fibres sont étudiées.
- 15 Les essais de flexion sont effectués à 170 °C, dans les mêmes conditions que pour les exemples précédents. Les résultats sont présentés dans les tableaux 9 et 10. Le tableau 9 concerne la résistance en flexion ( module de rupture  $M_r$  et le module de Young en flexion

Ef). Le tableau 10 présente les résistances en compression (résistance à la compression  $C_s$  et le module de Young en compression  $E_c$ ).

Tableau 9 : Propriétés mécaniques : tests en flexion

Concentration fibres (g/l)	$M_r$ (MPa)	$E_f$ (MPa)	$M_r/E_f$ (x1000)	Energie (J)
0	3,44	2213,71	1,57	0,0223
30	4,07	2328,83	1,75	0,0287
60	4,48	2772,52	1,65	0,0402
100	5,05	2551,87	2,01	0,0602

5

Tableau 10 : Propriétés mécaniques : tests en compression

Fibraflex concentration (g/l)	$C_s$ (MPa)	$E_c$ (MPa)	$C_s/E_c$ (x1000)	Energie (J)
0	9,97	1370,72	7,31	7,94
30	14,00	2545,63	5,52	6,95
90	14,04	2521,05	5,58	7,35

Il est observé que l'ajout de fibres augmente le module de rupture en flexion et le rapport entre ce module de rupture et le module de Young. La même tendance est observée pour l'énergie à la rupture obtenue à partir des essais en flexion. Les ciments formulés avec des mélanges de particules de caoutchouc et de fibres donnent de bonnes résistances à la compression.

De plus la figure 6 représente la courbe déplacement en fonction de la charge exercée lors du test en flexion. Il n'est pas observé une augmentation de la charge entre le ciment sans particules de caoutchouc et le ciment avec particules de caoutchouc broyés. Par contre avec des particules de caoutchouc le comportement post rupture est très différent d'un ciment sans particules de caoutchouc. La ténacité est améliorée avec des particules de caoutchouc broyé, ce comportement post rupture du matériau est encore amélioré avec un mélange caoutchouc et fibres.

15

La ténacité est un paramètre important dans le cas des puits multilatéraux.

### Exemple 6

Des éprouvettes de ciment sont générées en pression (3000 psi) et en température (170 Deg F) dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des essais en flexion ou en compression et pendant une durée égale. Le matériau durci ainsi obtenu est carotté aux dimensions suivantes: diamètre de 51.4 mm et longueur 25 mm.

L'échantillon humide est placé dans une cellule de type Hassler qui permet d'appliquer une pression de confinement de 10 à 100 bar sur l'échantillon. Un faible débit constant d'eau (dans la gamme 0.010 ml/min à 0.80 ml/min) est envoyé à travers l'échantillon au moyen d'une pompe chromatographique. La pression différentielle de part et d'autre de l'échantillon est mesurée et enregistrée. La valeur retenue est celle correspondant à l'équilibre.

La perméabilité K en mDa est calculée à partir de la loi de Darcy:  $K = 14700 \frac{Q\mu L}{AP}$

où Q est le débit exprimé en ml/s,  $\mu$  la viscosité de l'eau en mPa.s, L la longueur de l'échantillon en cm, A la surface de l'échantillon en cm<sup>2</sup> et P la pression différentielle en psi

Les résultats relatifs à différentes formulations sont reportés dans le tableau 17 et montrent que l'ajout de particules de caoutchouc diminuent la perméabilité du ciment.

Tableau 10 : Résultats de perméabilité

Formulation	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Caoutchouc % bwoc	Perméabilité à l'eau milli-Darcy
1	1,67	0	0,0076
2	1,67	31	0,0015
7	1,44	0	0,1380
8	1,89	0	0,0010

**Exemple 7**

Des tests d'impact sont réalisés sur des éprouvettes de ciment. Ces tests consistent à laisser tomber un projectile d'une hauteur d'1 mètre sur des disques de ciment pris. Les disques sont  
 5 circulaires de diamètre 70 mm et d'épaisseur 10 mm. La charge dynamique est mesurée et enregistrée en fonction du temps.

Le ciment sans particules de caoutchouc (formulation 1 et 7) a un comportement de matériau fragile et l'énergie absorbée par l'éprouvette est estimée inférieure à 10 Joules. L'énergie absorbée par des ciments formulés avec particules de caoutchouc est nettement améliorée  
 10 comme le montre le tableau 11.

**Tableau 11: Résultats d'impact avec particules flexibles**

Formulation	Energie (J)
1	7,4
2	25,3
7	4,0

Ce bon comportement au choc est tout particulièrement intéressant pour la cimentation des puits multilatéraux.

**Exemple 8**

L'expansion linéaire des coulis de ciment lors de leur prise en température simulant les conditions du puits est mesurée dans un moule annulaire d'expansion. Ce moule consiste en deux disques plats posés de part et d'autre d'un anneau extensible qui comportent deux pignons à ces extrémités; l'ensemble constitue un cylindre de 100 mm de diamètre et de  
 20 faible épaisseur (22 mm). Les deux disques sont fixés ensemble par des vis. Le coulis de ciment à étudier est versé dans le moule, le moule est ensuite placé dans un bain à eau thermostaté à 76,67 °C. Le laitier reste en contact avec l'eau pendant tout le test.

Lors de la prise, si le ciment se dilate, le diamètre extérieur de l'anneau extensible se dilate également et la distance entre les deux pignons de l'anneau augmente.

L'expansion linéaire  $L$  du coulis de ciment est obtenue par la relation suivante:

$$L = (D2-D1) \times 10,95$$

ou  $L$  est exprimée en pourcentage,  $D1$  est la mesure micrométrique en in. avant le début de la cure,  $D2$  est la mesure micrométrique en in. après la cure et 10,95 est un facteur constant qui tient compte de la géométrie du moule

Les résultats d'expansion sont présentés dans le tableau 12 et montrent qu'un laitier contenant des particules de caoutchouc présentent des propriétés d'expansion intéressantes.

**Tableau 12 : Résultats d'expansion**

Caoutchouc % bwoc	Expansion linéaire % après 1 jours	Expansion linéaire % après 2 jours	Expansion linéaire % après 7 jours
0	0	0	0
31	0,25	0,28	0,28
71	0,15	0,25	0,29

### Exemple 9

Un test de mixabilité et de pompabilité a été réalisé avec le laitier de la formulation 2 de 1,67 g/cm<sup>3</sup> de densité qui contient 31 % bwoc de particules de caoutchouc.

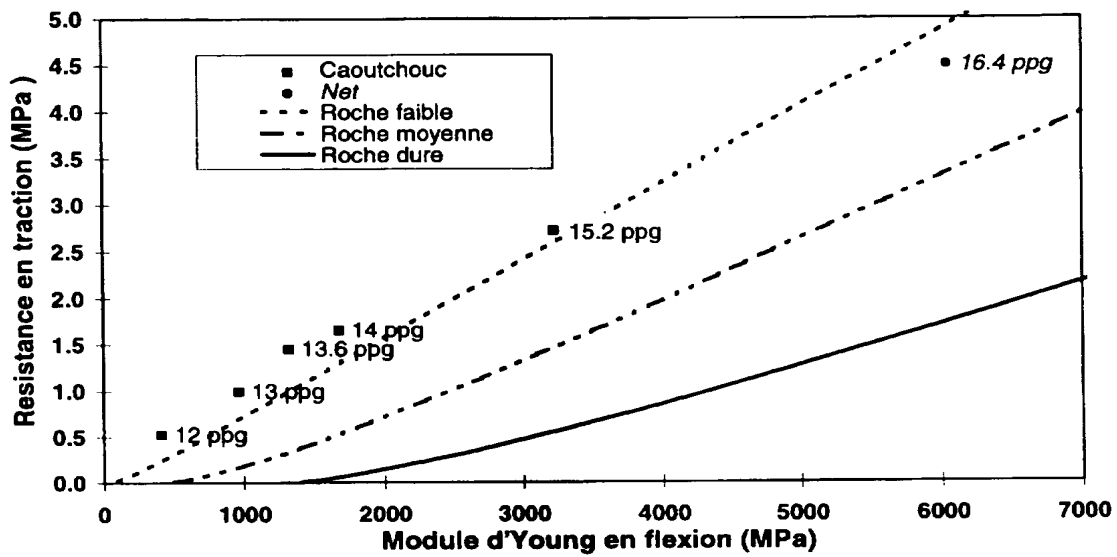
Le caoutchouc a été mélangé à sec (dry blend) avec le ciment et rajouté ensuite dans le tank contenant l'eau de mixage. Le mélange obtenu est homogène, a circulé avec une pompe de type Triplex communément utilisée sur les champs pétroliers sans aucun problème.

Des problèmes de mélanges ont été observés sur un autre essai lorsque le caoutchouc est ajouté en post addition. Aussi le mélange à sec est la méthode préférée pour l'incorporation de particules de caoutchouc dans des coulis de ciment sur champs.

### Revendications

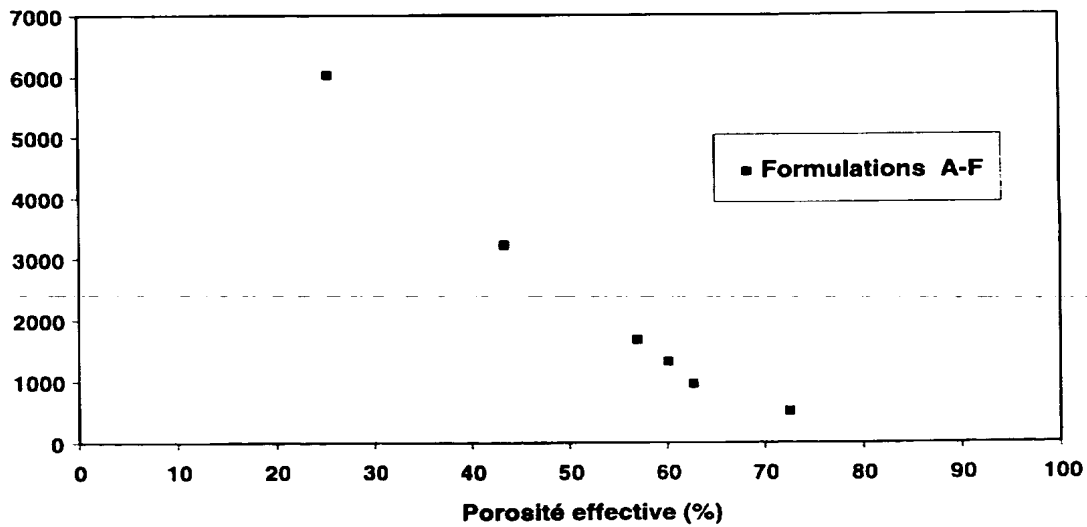
1. Composition de cimentation pour puits pétrolier ou analogues comportant du ciment, de l'eau et entre 30 et 100% (rapporté au poids de ciment) de particules de caoutchouc, dans la gamme de granulométrie 40-60 mesh.
- 5 2. Composition de cimentation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité du coulis est inférieure à 1,70 g/cm<sup>3</sup>.
3. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les dites particules de caoutchouc ont un diamètre compris entre 250 et 400 µm.
4. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce  
10 que les dites particules de caoutchouc sont obtenues par recyclage de pneus de l'industrie automobiles.
5. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des fibres de fonte métallique amorphe, à raison de 1 à 25% en poids par rapport au poids de ciment.
- 15 6. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un ou plusieurs additifs du type agent de suspension, dispersants, anti-mousse, retardateurs, accélérateurs de prise du ciment, agents de contrôle du filtrat.
7. Application des compositions de cimentation selon l'une des revendications 1 à 6 à la cimentation de zones soumises à des contraintes dynamiques extrêmes comme les zones de  
20 perforation et les jonctions des branches d'un puits multilatéral.

FIGURE 1



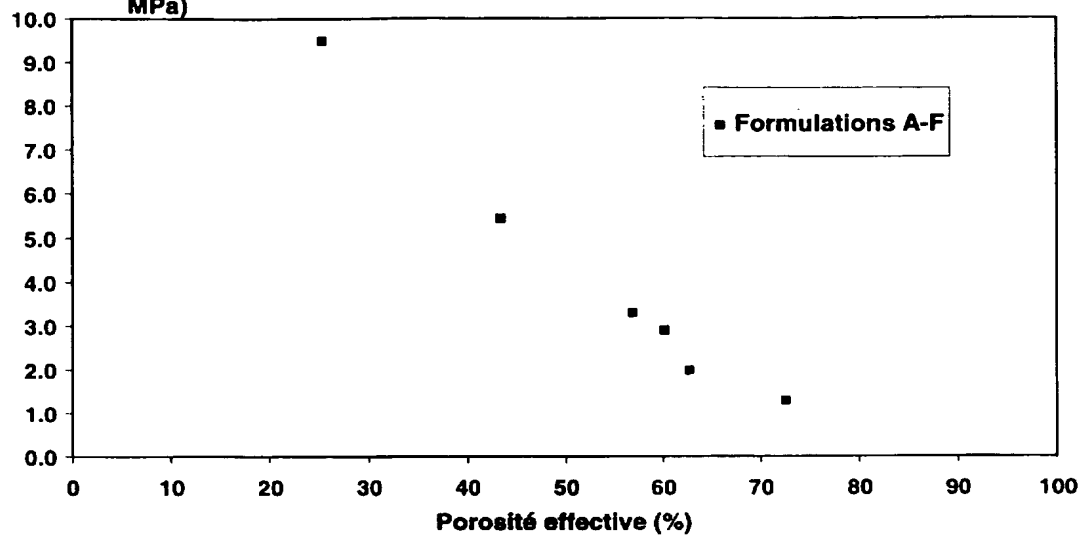
Module d' Young  
en flexion (MPa)

FIGURE 2



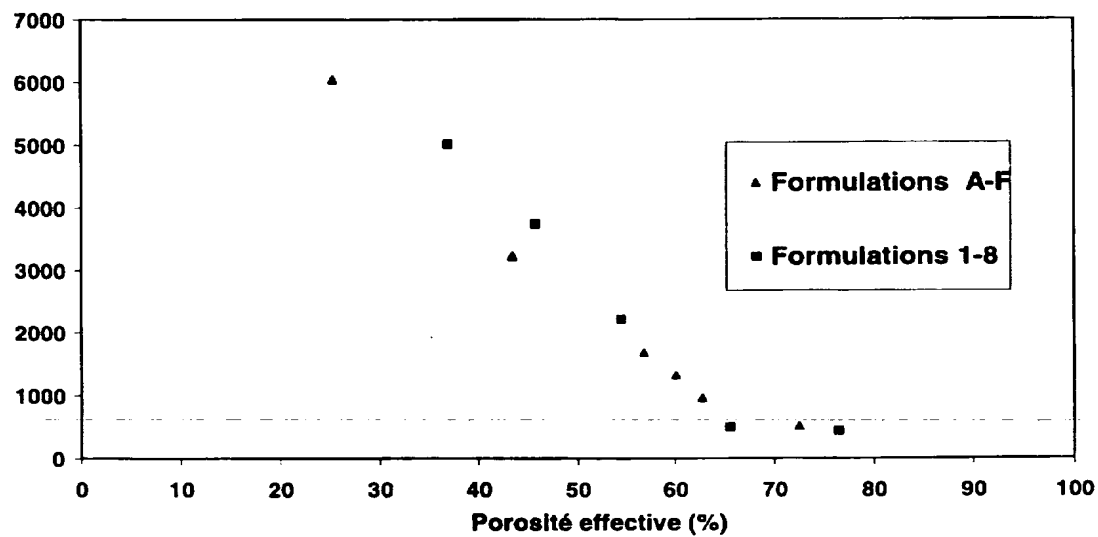
Module de rupture  
en flexion (en  
MPa)

FIGURE 3



Module d'Young  
en flexion (MPa)

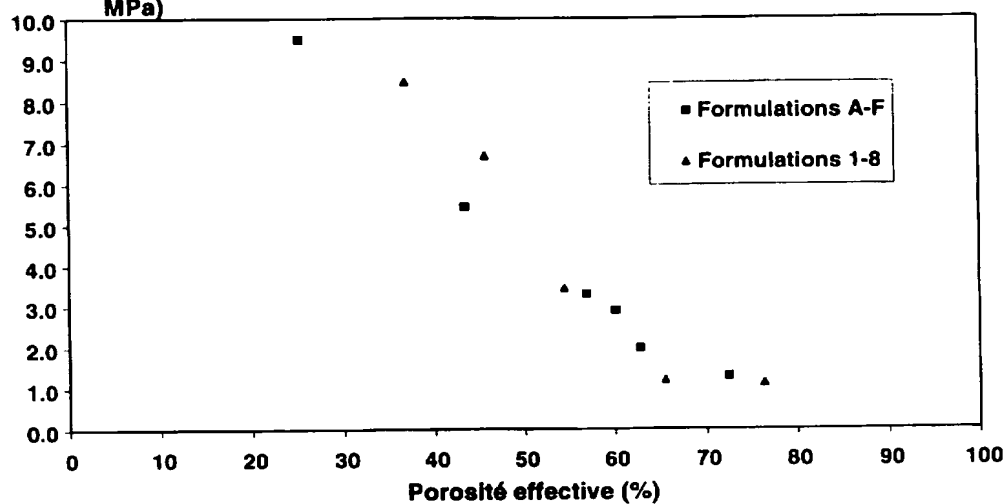
FIGURE 4





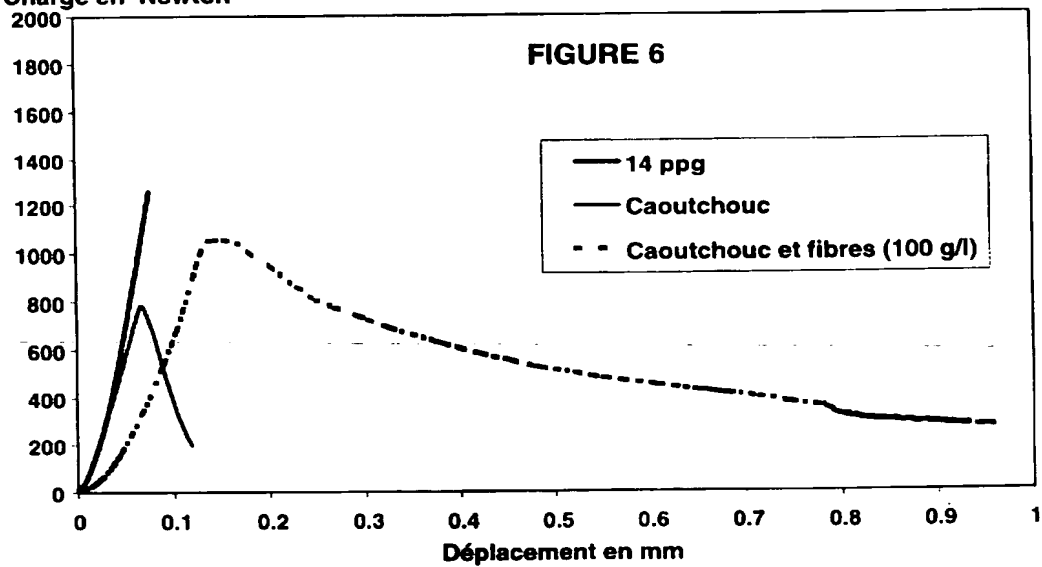
Module de rupture  
en flexion (en  
MPa)

FIGURE 5



Charge en Newton

FIGURE 6



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 563317  
FR 9812538

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X,D	US 5 779 787 A (L. BROTHERS ET AL.) 14 juillet 1998 * colonne 2, ligne 22-29 * * colonne 3, ligne 17-24 * * colonne 3, ligne 40-42 * ---	1,4,6,7
A	EP 0 566 012 A (SICOWA) 20 octobre 1993 * revendication 1 * ---	1,7
A	US 3 042 608 A (G. MORRIS) 3 juillet 1962 * revendication 1 * ---	1,6
A	EP 0 413 072 A (PIERI) 20 février 1991 * page 2, ligne 50-54; revendications 1,3 * ---	1,3,4
A	BE 1 008 040 A (G. RIGOT) 3 janvier 1996 * revendications 1,3 * ---	1,4,5
A	FR 2 710 334 A (SEVA) 31 mars 1995 * revendication 1 * ---	5
A	US 5 688 844 A (J. CHATTERJI ET AL.) 18 novembre 1997 * colonne 2, ligne 10-55 * * colonne 2, ligne 62 - colonne 3, ligne 2 * ---	
A	FR 2 349 549 A (JOHN LAING AND SON) 25 novembre 1977 * revendications 1,5,8 * -----	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
17 juin 1999		Daeleman, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**